

Lichtabsorption der Gelatine-Farbstoffphosphoren.

VON HELENE MISCHUNG.

1. Einleitung.

Die Gelatine-Farbstoffphosphoren wurden schon oftmals untersucht,¹ doch sind um die sich da zeigenden Erscheinungen deuten zu können noch weitere Untersuchungen nötig.

Von den bisher gebrauchten Farbstoffen² scheint Rhodulin Orange N (Grübler), was Phosphoreszenzintensität und Nachleuchtdauer anbelangt, zur Phosphorherstellung am geeignetesten zu sein. Bei den Untersuchungen der Emissionsbanden³ wurde es fraglich ob bei den festen Gelatine-Farbstoffphosphoren die Temperaturabhängigkeit der Absorption mit denen der Emissionsbanden parallel geht.⁴ In dieser Abhandlung wer-

¹ E. Wiedemann, Wied. Ann. 34, 449, 1888; G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 58, 102, 1898; A. Pospelow, Verh. d. D. Phys. Ges. 16, 411, 1914; A. Carrelli u. P. Pringsheim, ZS. f. Phys. 17, 287, 1923; A. Carrelli u. P. Pringsheim, ZS. f. Phys. 18, 317, 1923; P. Fröhlich, ZS. f. Phys. 35, 193, 1925; S. I. Wawilow u. W. L. Lewschin, ZS. f. Phys. 35, 920, 1926; E. Gaviola u. P. Pringsheim, ZS. f. Phys. 43, 384, 1927; Fröhlich P. Math. és Term. tud. Ért. XLVII. 80, 1930; P. Fröhlich, Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged, 4, 1, 1934; Fröhlich P. Math. és Term. tud. Ért. LII. 789, 1935; P. Pringsheim, Fluoreszenz u. Phosphoreszenz, 1928; Handb. d. Exp. Phys. XXIII/1, 563, 1928.

² Fluorescein, Eosin, Aesculin, Rhodamin, Rhodulin, Methylviolett, Fuchsin, Modebraun, u. s. w.

³ P. Fröhlich, Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged, 4, 1, 1934; Fröhlich P. Math. és Term. tud. Ért. LII. 789, 1935.

⁴ Über dasselbe bei Fluoreszenz flüssiger Farbstofflösungen siehe: J. R. Jennes, Phys. Rev. 34, 1275, 1929; W. E. Speas, Phys. Rev. 31, 569, 1928.

den die Untersuchungen über die Absorption der festen Gelatine-Farbstoffphosphoren von Rhodulin Orange N und deren Resultate mitgeteilt. Die Absorption wurde im sichtbaren Spektrum, im Ultravioletten bis $240\ \mu\mu$ und im Roten bis $800\ \mu\mu$ bei $+100^\circ\text{C}$, bei Zimmertemperatur und in einem mit flüssiger Luft gekühltem Raume bei -160°C bestimmt.

2. Versuchsanordnung.

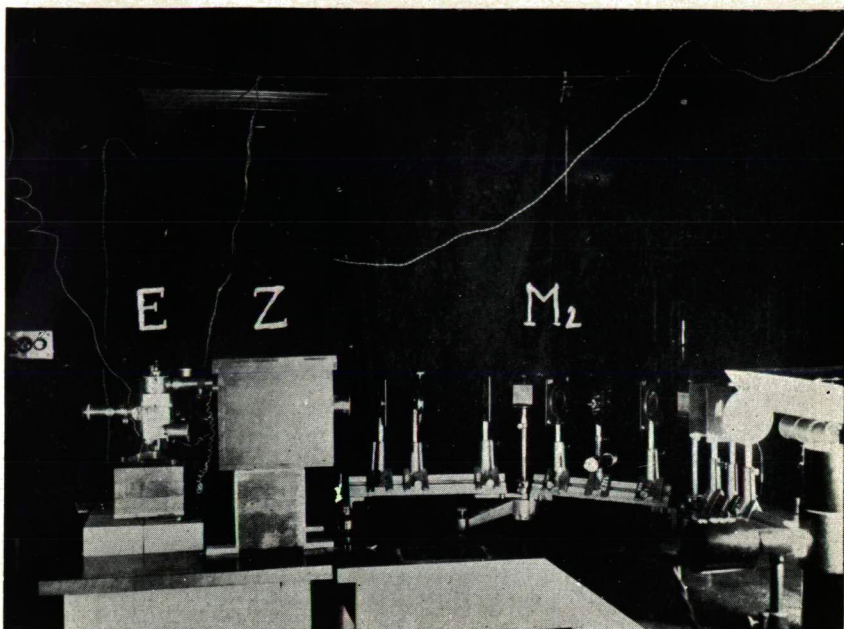
Bei meinen Untersuchungen benützte ich lichtelektrische Zellen. Die gebrauchten Instrumenten, wie sie bei den Messungen aufgebaut waren, zeigt Fig. 1. und 2. (Tafel XII.). Von dem aus der Lichtquelle L ausgesandten Licht wird das gewünschte Wellenlängengebiet mit dem Monochromator M_1 ausgewählt und dieses monochromatische Licht kommt, nachdem es durch eine Linse parallel gemacht wird, auf den Phosphor F.

Um bei den Messungen mit erregendem Lichte das durch den Phosphor emittierte Fluoreszenz- beziehungsweise Phosphoreszenzlicht zu eliminieren, wird das durch den Phosphor gegangene Licht wieder durch einen Monochromator M_2 und dann auf die Zelle gebracht. Der lichtelektrische Strom wird mit einem Einfadenelektrometer gemessen.

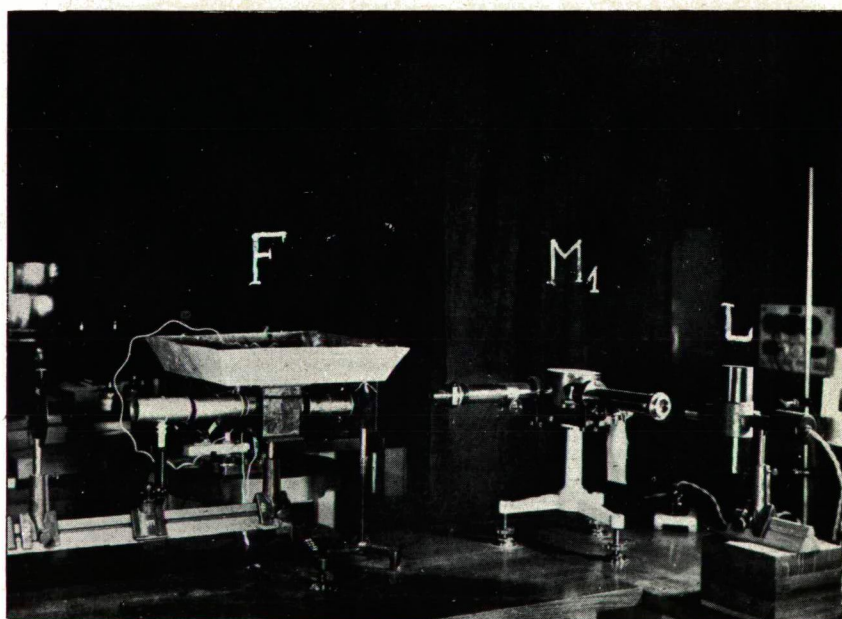
Zur Lichtquelle diente im ultravioletten und teilweise auch im sichtbaren Spektrum eine Zeiss-sche Quecksilberlampe mit Kapillarbrenner (110 Volt, 150 Milliampere), im sichtbaren und im ultraroten Spektrum eine Glühlampe, deren Spirale stäbchenartig war (12 Volt, 7.5 Amper.). Der Lichtverlust war bei der Abbildung auf den Spalt des Monochromators durch die geeignete Form der Brenner in beiden Fällen minimal.

In der ganzen Einrichtung wurde Quarzoptik gebraucht. M_1 ist ein Hilgerscher Monochromator, mit nur einem Prisma und Spiegel, die Lichtwellenlängen sind an einer Trommel unmittelbar ablesbar. M_2 ist ein Doppelmonochromator nach Pohl, dessen Skala beim mittleren Spalt auf Wellenlängen geeicht wurde.

Im Ultraviolett zwischen $240\ \mu\mu$ — $314\ \mu\mu$ benützte ich eine Quarzzelle mit Kadmium-Argon Füllung (Günther und Tegetmeyer Fabr.), zwischen $314\ \mu\mu$ — $800\ \mu\mu$ eine speziell bereite und auffallend grosses Messintervall besitzende Glaszelle mit



Figur 1.



Figur 2.*

* Für die photographischen Aufnahmen der Figur 1. und 2. spreche ich Herrn A. Csaplak meinen besten Dank aus.

Caesium-Argon Füllung (Infram Fabr.). Die gebrauchte Empfindlichkeit des Einfadenelektrometers (nach Wulf) war 50 Sk./1 Volt. Diese hohe Empfindlichkeit und die Argonfüllung der Photozellen ermöglichten auch die schwächeren Spektrallinien der Quecksilberlampe zu gebrauchen, trotzdem das Licht durch zwei Monochromatoren geschwächt wurde.

Das gefärbte feste Gelatineplättchen,⁵ also der prüfende Phosphor passte pünktlich in einen Metallrahmen und wurde samt diesem in den inneren Raum einer doppelwandigen Metallschachtel eingesetzt. Der von den zwei Wänden gebildete äussere Raum dient zur Einnahme der Heizkörper, beziehungsweise des Kühlmaterials. In der Richtung des Lichtstrahles schneidet den äusseren Raum je ein Zylindermantel durch, um den Weg des Lichtes frei zu machen. Der zylindrische Raum schliesst unmittelbar an den innern, den Phosphor enthaltenden Raum an und ist äusserlich mit einem Quarzfenster geschlossen. + 100° C wurde durch elektrischen Heizstrom hergestellt, zu tiefen Temperaturen benützte ich flüssige Luft, die wegen der grossen Hitzeableitung des Metallgefässes im inneren Raume nur — 160° C herstellte. Der innere Raum war vor der äusseren Hitzeausgleichung mit einer dicken Filzplatte geschützt, das Quecksilber- beziehungsweise Pentanthermometer kam durch diese Filzplatte gesteckt unmittelbar in die Nähe des Phosphors.

3. Allgemeine Bemerkungen.

Die grössten Schwierigkeiten verursachte bei meinen Untersuchungen die inhomogene innere Struktur der Gelatine. Die Molekelkomplexe, sogenannten Mizellen, und die zwischen diesen entstehenden Kapillären sind ganz unregelmässig aufgebaut. Ich musste eine grosse Zahl von Präparaten ausmessen und die ziemlich grosse Streuung der Messpunkte in Figur 3 ist grösstenteils von den erwähnten inneren Unregelmässigkeiten verursacht. Bei den Untersuchungen wurden Gelatineplatten von der Dicke 0.375—0.040 mm gebraucht, die Dickschwankung der einzelnen Platten war höchstens 0.003 mm. Die

⁵ Die Herstellung derselben siehe: Fröhlich P. Math. és Term. tud. Ért. XLVII. 80, 1930.

Platten wurden alle zwischen denselben Umständen hergestellt, die Dickschwankung immer streng kontrolliert, und doch kam es vor, dass einzelne Platten auf das Licht wie eine Linse wirkten. Diese Unregelmässigkeiten waren leicht zu erkennen, indem man einen Schirm in den Weg des Lichtes stellte. Um solche Präparate auszusondern, wiederholte ich die Messung der Absorption bei jedem Plättchen nach umdrehen derselben um ihre vertikale Achse, und behielt den Mittelwert der zwei Daten nur dann, wenn sie gut übereinstimmten.

Der Einfluss des Tyndall-Effektes auf die Absorption wurde teilweise dadurch beseitigt, dass es sich schliesslich um eine Differenz der Absorption von gefärbter und reiner Gelatine handelt, und auch sonst wurden die nötigen Bedingungen^a möglichst hergestellt, der belichtete Teil der Platte war ein Kreis von 16 mm Durchmesser, also ziemlich gross, der belichtete Teil enthielt keinen Rand der Platte, und schliesslich kamen nur Plattendicken von weniger, als 0.4 mm vor.

Bringt man die Gelatine-Platten von -160°C wieder auf Zimmertemperatur, so kann man sie wegen dem beträchtlichen Niederschlage zu weiteren Messungen nicht benützen. Einigemal liess ich die Platte, nachdem sie bei -160°C untersucht war, samt der Metallschachtel langsam erwärmen, so wurde der Niederschlag umgangen, und es liess sich konstatieren, dass die Absorption bei Zimmertemperatur vor und nach dem Abkühlen ungeändert war, es handelt sich also bei der Abkühlung um eine reversible Änderung. Nach Erwärmung der Gelatine-Platte auf $+100^{\circ}\text{C}$ erhält man die ursprüngliche Absorption, wieder bei Zimmertemperatur gemessen, nicht ungeändert, trotzdem äusserlich an der Platte keine Änderung zu sehen ist. Diese Irreversibilität ist oft sehr klein, bei einer ungefärbten 0.040 mm dicken Gelatine-Platte war z. B. die Durchlässigkeit bei 254μ und $+100^{\circ}\text{C}$ 0.128, bei derselben Wellenlänge und $+20^{\circ}\text{C}$ vor der Erwärmung 0.270, und nach der Erwärmung 0.255; in vielen Fällen aber bekommt man den ursprünglichen Wert überhaupt nicht zurück, sondern die Platte behält die Durchlässigkeit, die sie durch Erwärmung auf $+100^{\circ}\text{C}$ erreichte, auch wenn man

^a Über den Einfluss der diffusen Ausbreitung auf Absorptionsmessungen. Handb. d. Exp. Phys. XXIII/1. 686, 1928.

sie wieder auf Zimmertemperatur abkühlt. Die Erscheinung scheint unter anderen unbekannten Faktoren von der Art und Dauer der Temperierung beeinflusst zu werden. Die Durchlässigkeit bei $+100^{\circ}\text{C}$ ändert sich aber auch dann nicht, wenn die Platte stundenlang bei dieser Temperatur gehalten wird, und ihr Wert zeigt unter sonst gleichen Umständen (Plattendicke) von dem Masse der Reversibilität keine Abhängigkeit. Deswegen verglich ich die Absorption bei $+100^{\circ}\text{C}$ mit derjenigen bei $+20^{\circ}\text{C}$, die vor der Erwärmung gemessen wurde, ohne zu berücksichtigen, wie sich der Absorptionswert nach Erwärmung und wiederiger Abkühlung bei Zimmertemperatur gestaltet.

Die Pünktlichkeit der Temperaturen war bei $+100^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, bei $-160^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, die Zimmertemperatur schwankte zwischen $+18^{\circ}$ — $+23^{\circ}\text{C}$. Um zu bestimmen, nach wie langer Zeit die Gelatine-Platte die von dem Thermometer gezeigte Temperatur aufnimmt, nahm ich zwei gleiche Thermometern und nachdem ich an dem einen die untere Kugel mit entsprechend dicker Gelatineschicht fest umfasste, beobachtete ich die Temperaturänderung an beiden Thermometern zu gleicher Zeit.

An den Fenstern der den Phosphor enthaltenden Metallschachtel wurde das Niederschlagen von Dampf durch elektrische Heizkörper verhindert. Aus demselben Grunde waren an anderen Stellen, z. B. bei der Photozelle Gefässe mit Phosphorperoxyd angebracht. Bei tiefer Temperatur musste Sorge getragen werden, dass die von der Oberfläche der flüssigen Luft herkommenden nebelartigen Luftwolken nicht in den Weg des Lichtes kommen. Deshalb war oben an der Metallschachtel ein grosser Schirm angebracht, die Öffnungen, durch welche die flüssige Luft in den Kühlungsraum kam, waren dicht mit Watte umringt, und bei den schon erwähnten Quarzfenstern waren zum selben Zwecke zylinderartige Röhren angebracht.

Vakuumpzellen waren wegen den durch die grosse Absorption der gefärbten Platten vorkommenden kleinen Lichtintensitäten nicht genug empfindlich. Die Einwendung gegen den Gebrauch von gasgefüllten Zellen⁷ hatte bei meinen Untersuchungen keine besondere Bedeutung, da ich eine nicht-sta-

⁷ R. Sewig: Objektive Photometrie, 16, 1935.

tionäre Elektrometerschaltung⁸ ohne Ableitwiderstand anwendete. Die Potentialdifferenz an der Zelle — bei der Kadmiumzelle 90 Volt, bei der Caesiumzelle 75 Volt — änderte sich während der Messung wegen der grossen Empfindlichkeit des Elektrometers kaum um 1 Volt (der maximale Elektrometerauschlag war nämlich 50 Skala), in diesem Bereiche zeigte sich der Photostrom bei konstantem Lichtstrom konstant. Die verlässliche Arbeit der gasgefüllten Zellen bei den von mir gebrauchten Potentialdifferenzen bestätigte sich auch dadurch, dass bei Kontrollmessungen mit einer Rubidium und Kaliumzelle, deren Spannung- Intensitätskurve von der der Caesiumzelle ganz verschieden war, die Resultate sich sehr gut reproduzierten.

Erregt man einen Phosphor mit monochromatischem Lichte, so erscheint, wie bekannt, auch in diesem Falle das ganze Emissionsspektrum, aber natürlich mit entsprechend kleinerer Intensität, als wenn das erregende Licht nicht monochromatisch ist. Die Emission wird von dem zweiten Monochromator, der zwischen dem Phosphor und der Zelle steht, beseitigt, ausser dem Teil der Emission, der in das Wellenlängenintervall des Messlichtes fällt. Der daraus entstehende Fehler ist jedenfalls zu vernachlässigen, umso mehr, da wenn die Absorption und Emission spektral auch in einander greifen, muss der Schwerpunkt der Emissionsbande der Stokesschen Regel entsprechend gegen längere Wellen verschoben sein. Wegen der kleineren Empfindlichkeit der Kadmiumzelle wurde der zweite Monochromator beim Messen im Ultravioletten ausgeschaltet. Dies verursachte keinen Fehler, da die Kadmiumzelle im Spektrumbereiche der Emissionsbanden⁹ ganz unempfindlich ist.

Um zu prüfen, ob die Intensität des Messlichtes während der Arbeit konstant bleibt, wurde die Primärlichtintensität in jedem Falle zweimal gemessen, und zwar bevor der Phosphor in den Weg des Lichtes kam, und nachdem er wieder beseitigt war. Dieses Verfahren schien ganz befriedigend; eine Einrich-

⁸ R. Sewig: 1. c. 51.

⁹ P. Fröhlich, Acta Chem. Min. Phys. Szeged, 4, 1, 1934; Fröhlich P. Math. és Term. tud. Ért. LII. 789. 1935.

tung, mit der man die Primärlichtintensität und das durch die Absorption geschwächte Licht zur gleichen Zeit messen kann (Zwei-Zellen Methode), wurde nicht gebraucht.

Für die Reinheit des Lichtes musste, besonders wo sich die Absorption mit der Wellenlänge stark ändert, grosse Sorge getragen werden. Die Spaltbreite des Monochromators war immer dementsprechend gewählt. Im rotem Spektrum, wo das Licht wegen der kleinen Dispersion des Monochromators am wenigsten monochromatisch ist, war das Emissionspektrum der Lichtquelle recht intensiv und so war es leicht möglich, die Spaltbreite entsprechend zu verkleinern.

Der durch die Belichtung der Zelle hergestellte Photostrom war mit der Auffüllungs-Geschwindigkeit des Elektrometers proportional. Hier musste auch der Dunkelgang in Betracht genommen werden, diese Korrektion war wegen der guten Isolation der Zelle nur bei ganz schwachen Strömen beträchtlich.

4. Auswertung der Messergebnisse.

Es sei J_0 die Intensität des in den Phosphor eindringenden Lichtes, J die Intensität des Lichtes nach der Absorption, d die Dicke des Phosphors, α der Absorptions-Koeffizient, dann ist, wie bekannt $J = J_0 e^{-\alpha d}$ und daraus

$$\alpha = \frac{\log \frac{J_0}{J}}{d \log e} \quad (1)$$

Ist die gemessene Lichtintensität, bevor der Phosphor in den Weg des Lichtes kommt J'_0 , und nachdem der Phosphor in den Weg gesetzt wird J' , diese Werte können in die Formel (1) nicht eingesetzt werden, denn das in den Phosphor eindringende (J_0), beziehungsweise nach der Absorption zurückbleibende (J) Licht ist wegen der Reflexion auf beiden Oberflächen des Phosphors von J'_0 beziehungsweise J' verschieden. Bei Lösungen, wo die Absorption des reinen Lösungsmittels Null ist, kann man den durch die Reflexion verursachten Fehler eliminieren, indem man beim Messen der Primärlichtintensität das reine Lösungsmittel in Weg des Lichtes setzt, voraus-

gesetzt, dass die Reflexion bei der Lösung und bei dem Lösungsmittel dieselbe ist. Die reine Gelatine aber absorbiert auch selbst einen Teil des Lichtes, und so muss neben der Reflexion auch ihre Absorption in Betracht genommen werden. Es soll eigentlich die Differenz der Absorptionskoeffizienten von gefärbter und reiner Gelatine ($\alpha_r - \alpha_g$) bestimmt werden, wo die Reflexion in α_r und auch in α_g schon eliminiert ist. Es ist leicht zu verstehen und wird aus meinen späteren Rechnungen klar, dass wenn es möglich wäre die gefärbte und die reine Gelatineplatte immer in genügend pünktlich gleicher Dicke herzustellen, und wenn die Reflexion bei gefärbter und bei reiner Gelatine in gleichem Masse auftritt, dann fällt der von der Reflexion verursachte Fehler in der Differenz ($\alpha_r - \alpha_g$) von selbst weg. Die Bedingung über die Dicke der Platten ist — überhaupt die grosse Zahl der Präparate in Betracht genommen — schwer zu erfüllen, und wie sich mehr unten zeigen wird, ist die Reflexion bei reiner und gefärbter Gelatine, überhaupt bei mancher Wellenlänge ganz verschieden. Deswegen musste ich einen anderen Weg einschlagen.

Es ist vor allem zu bestimmen, wie das Resultat des Absorptionskoeffizienten von der Reflexion beeinflusst wird. Da das reflektierte Licht dem auf den Phosphor fallenden Primärlichte proportional ist, so ist

$$J_0 = J'_0 - k J'_0 \quad (2)$$

J_0 dringt in den Phosphor hinein, ein Teil davon wird absorbiert, und die übrigbleibende Lichtenergie J wird an der zweiten Oberfläche des Phosphors teilweise wieder reflektiert, so dass statt J

$$J' = J - k J \quad (3)$$

Intensität gemessen wird. Die Werte von J_0 und J aus Gleichung (2) und (3) in Gleichung (1) hineingesetzt bekommt man

$$\alpha = \frac{\log \frac{J'_0}{J'}}{\log e} + \frac{\log (1-k)^2}{\log e} \quad (4)$$

$\frac{\log \frac{J'_0}{J'}}{\log e} = \alpha'$ ist der annähernde Wert des Absorptionskoeffizienten, der sich unmittelbar aus den Messdaten ergibt, in dem

aber die Reflexion nicht in Betracht genommen war. Da $0 < k < 1$ ist, ergibt sich für $\frac{\log (1-k)^2}{d \log e}$ ein negativer Wert. Es sei $\left| \frac{\log (1-k)^2}{\log e} \right| = c$, dann ist

$$\alpha = \alpha' - \frac{c}{d}. \quad (4a)$$

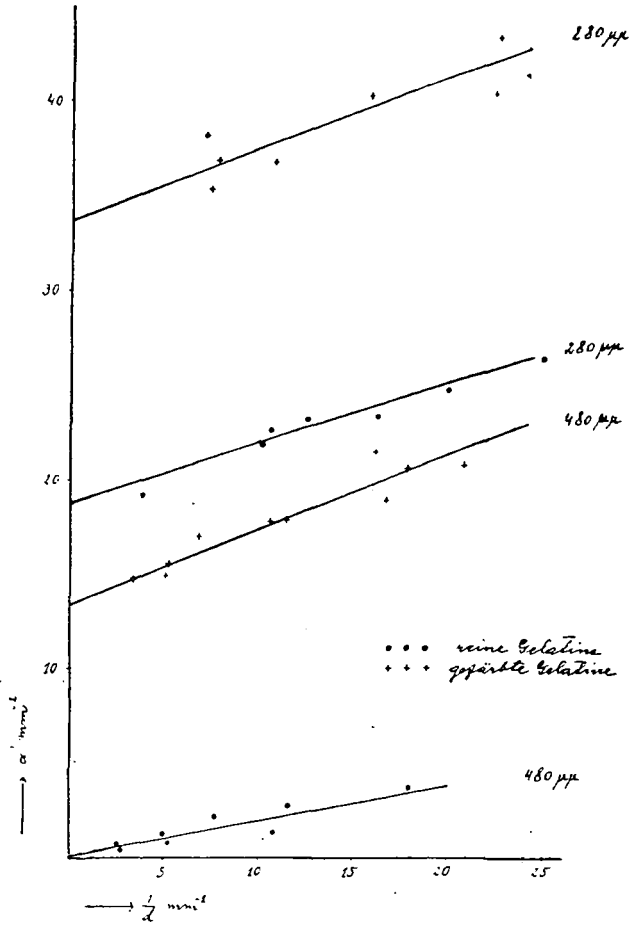
α ist der eigentlich gesuchte Absorptionskoeffizient, der von der Dicke der Platte unabhängig ist, und wie oben zu sehen, auch den Fehler der Reflexion nicht mehr enthält. Die rechte Seite der Gleichung (4a) — das zweite Glied in Betracht genommen — kann von der Reflexion und der Plattendicke nur dann unabhängig sein, wenn α' eine Funktion von c und d ist. Die aus den Messdaten ausgerechneten Werte von α' zeigten wahrlich eine Abhängigkeit von der Reflexion, und auch bei derselben Reflexion (also bei demselben Material der Präparate) ergaben sich verschiedene Werte von α' , je nach der Dicke der absorbierenden Schicht, trotzdem sich α' auf die Einheit der Schichtdicke bezieht.

Aus der Gleichung (4a) sieht man unmittelbar, dass wenn man wie schon oben erwähnt, gleichdicke Schichten von der Lösung und dem Lösungsmittel nimmt, und wenn die Reflexion dieselbe ist, so fällt das Glied $\frac{c}{d}$ aus der Differenz der Absorptionskoeffizienten weg. Da aber diese Bedingungen bei den von mir untersuchten Farbstoffphosphoren nicht vorhanden sind, bestimmte ich die Absorption der gefärbten und der reinen Gelatine folgender Weise. Die Gleichung (4a) kann in der Form

$$\alpha' = c \frac{1}{d} + \alpha \quad (4b)$$

geschrieben werden. Von dem untersuchenden Material werden Schichten von verschiedener Dicke hergestellt, es wird also $\frac{1}{d}$ variiert, α' wird aus den Messergebnissen berechnet, die so erhaltenen $\left(\frac{1}{d}, \alpha' \right)$ Wertepaare geben Punkte, die auf der durch die Gleichung (4b) bestimmten Geraden liegen. Der Winkel, den die Gerade mit der Achse $\frac{1}{d}$ bildet, gibt ein Mass der Re-

flexion, und der Schnitt von der Geraden mit der Achse α' gibt den gesuchten Wert von α .¹⁰



Figur 3.

¹⁰ Bei der Ableitung der Gleichung (4 b) war vorausgesetzt, dass α von der Schichtdicke unabhängig ist (Bouguer-Lambertsches Gesetz), ebenso c, die Reflexion charakterisierende Konstante. Da die Messpunkte $\left(\frac{1}{d}, \alpha'\right)$ in der Tat eine Gerade herstellten, rechtfertigte sich die Gleichung (4 b) und so die erwähnten Voraussetzungen.

5. Messergebnisse.

Die Konzentration der untersuchten Farbstofflösungen war 10^{-25} Gramm Farbstoff / 1 cm^3 trockene Gelatine.¹¹ Figur 3. zeigt die Messpunkte $\left(\frac{1}{d}, \alpha'\right)$ bei 20°C und zwar um die Figur nicht zu überfüllen nur für $480\mu\mu$ und für $280\mu\mu$. Die Geraden

Tabelle 1.

$\lambda \mu\mu$	Reine Gelatine			
	$\alpha_{20^\circ\text{C}} \text{ mm}^{-1}$	$C_{20^\circ\text{C}}$	$\alpha_{100^\circ\text{C}} - \alpha_{20^\circ\text{C}}$	$\alpha_{20^\circ\text{C}} - \alpha_{-160^\circ\text{C}}$
800	0.2	0.09		Im Bereiche des Messfehlers
700	0.2	0.0		
600	0.2	0.11		
579	0.1	0.14	0.41	
546	0.2	0.17	0.53	
480	0.1	0.18	0.37	
436	0.3	0.19	0.57	
405	0.8	0.20		
365	1.6	0.24	1.06	
334	3.5	0.24		
313	5.0	0.29	1.14	
302	6.8	0.32		
297	7.8	0.34		
289	11.3	0.36	3.33	
280	18.8	0.32	2.30	
275	20.0	0.31	3.39	
270	21.2	0.36	4.00	
265	23.1	0.36	4.61	
254	26.3	0.36	14.38	
240 ¹⁾	? 45.0			

¹ Wegen der grossen Absorption wurde nur mit dünnen Platten gearbeitet, und so konnte c nicht bestimmt werden. Zur Bestimmung von α gebrauchte ich deshalb den zu $254 \mu\mu$ gehörenden Wert von c .

wurden, wie sie in Figur 3 zu sehen sind, auch für alle anderen untersuchten Wellenlängen hergestellt, die Werte der α Absorptionskoeffizienten (die Schnitte der Geraden mit der α' Achse) und die Reflexion charakterisierenden c Konstanten (die Richtungstangenten der Geraden) sind für 20°C und reine Gelatine in Tabelle 1, für gefärbte Gelatine in Tabelle 2 zusammengestellt.

¹¹ Die Marke der gebrauchten Gelatine war D. G. F. Gold.

Da die gefärbte Gelatine (Tabelle 2) zwischen 600—800 $\mu\mu$ keine bedeutende Absorption zeigt, untersuchte ich in diesem Spektrumintervalle die reine Gelatine nur bei einigen Wellenlängen und beide nur bei Zimmertemperatur.

Die Säule 4 und 5 der Tabelle 1 und 2 enthält die Änderung

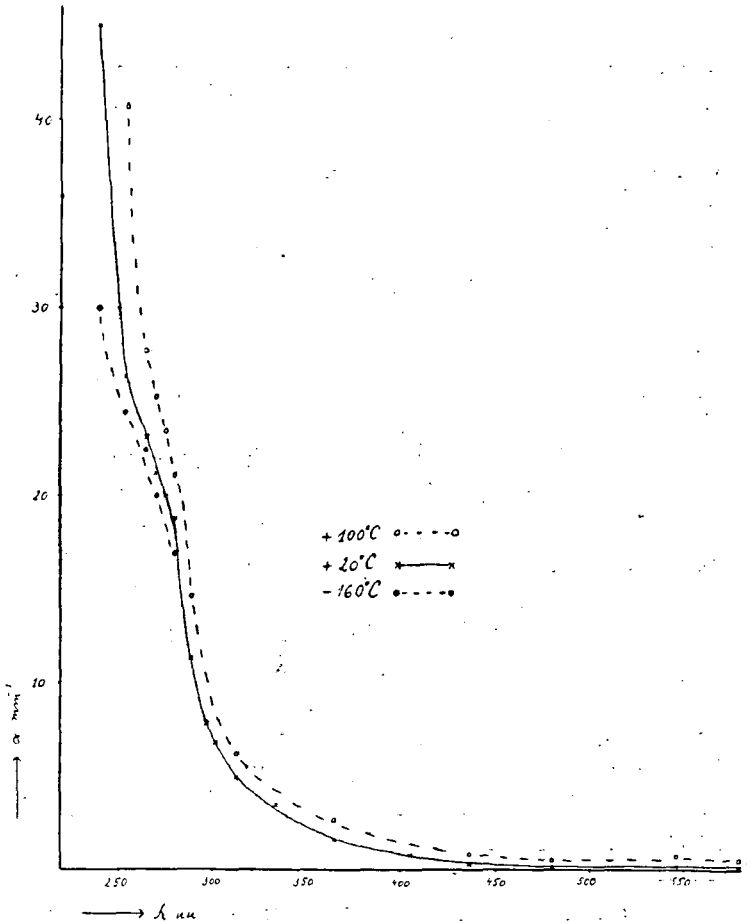
Tabelle 2.

$\lambda \mu\mu$	Gefärbte Gelatine			
	$\alpha_{20^\circ\text{C}} \text{ mm}^{-1}$	$C_{20^\circ\text{C}}$	$\alpha_{100^\circ\text{C}} - \alpha_{20^\circ\text{C}}$	$\alpha_{20^\circ\text{C}} - \alpha_{-100^\circ\text{C}}$
800	0.5	0.09		
775	0.5			
750	0.5			
725	0.3			
700	0.5	0.09		
675	0.6			
650	0.5			
625	0.4			
600	0.8	0.07		
579	0.7	0.10		
546	0.6	0.13	0.65	0.24
530	1.9	0.19	0.98	0.51
520	4.6	0.25	2.00	1.25
510	9.1	0.29	2.13	1.62
500	13.7	0.39	1.64	0.00
496	15.6		1.50	— 0.65
492	15.7	0.40	1.53	— 1.65
480	13.4	0.38	0.85	— 0.69
460	9.5	0.29	0.12	— 0.62
436	5.4	0.12	0.70	— 0.19
405	3.1	0.10	0.43	— 0.30
365	3.0	0.12	0.78	
334	4.8	0.13	1.74	0.42
313	10.2	0.12	2.65	0.50
289	23.6	0.24	4.93	0.67
280	33.7	0.38	4.94	1.30
270	40.5	0.44	5.01	— 0.35
265	39.9	0.53	5.31	— 0.05
254	34.4	0.38	12.25	1.22
240 ¹⁾	? 50.0			

¹ Wie bei Tabelle 1.

der Absorptionskoeffizienten mit der Temperatur. Diese Änderung ist oft kleiner als der Fehler, der sich bei der Bestimmung des Absorptionskoeffizienten wegen der Streuung der Punkte (in Figur 3) zeigt, er ist aber grösser, als der Messfehler des zu den einzelnen Präparaten gehörenden α '-s. Da sich die

Differenzen $\alpha' (100^\circ \text{C}) - \alpha' (20^\circ \text{C})$, beziehungsweise $\alpha' (20^\circ \text{C}) - \alpha' (-160^\circ \text{C})$ von der Plattendicke unabhängig zeigten, (das wurde bei jeder Wellenlänge kontrolliert), dies bedeutet, dass c innerhalb des Messfehlers von der Temperatur unabhängig ist, und man kann statt der Änderung mit der Temperatur von



Figur 4.

α die von α' bestimmen. Bei der Bestimmung des Temperatureffektes ging ich bei $+100^\circ \text{C}$ z. B. folgenderweise voran: ich bestimmte für eine jede Wellenlänge den Wert $\alpha' (20^\circ \text{C})$ verschieden dicker Platten, dann für dieselben Platten $\alpha' (100^\circ \text{C})$, und da sich die Differenz $\alpha' (100^\circ \text{C}) - \alpha' (20^\circ \text{C})$ bei verschiede-

nen d Werten innerhalb des Messfehlers konstant ergab, so wurde der Mittelwert von den bei verschiedenen dicken Platten erhaltenen Differenzen genommen, und diese sind in der Säule 4 von Tabelle 1 und 2, für die Temperatur -160°C in der Säule 5 der Tabelle 1 und 2 zu sehen.

Die Absorption der reinen Gelatine ist in Figur 4 auf Grund der Tabelle 1 dargestellt, sie ist im sichtbaren Spektrum unbedeutend, im Ultravioletten steigt sie steil hinauf.¹² Mit steigender Temperatur verschiebt sich die Kurve gegen längeren Wellen.

Um den Einfluss des Farbstoffes selbst auf die Absorption, also die Absorption des eingebetteten Farbstoffes zu bekommen, muss man die entsprechenden Daten der Tabelle 1 aus denen der Tabelle 2 subtrahieren, die so erhaltene Kurve ist in Figur 5 zu sehen. Bei Zimmertemperatur erscheinen zwei, ziemlich breite, aber gut ausgeprägte Banden, das eine Maximum ist im Sichtbaren bei $494\mu\mu$, sein Wert ist 15.6 mm^{-1} , das Andere im Ultravioletten bei $270\mu\mu$ mit dem Werte 19.3 mm^{-1} . Die Banden haben ähnliche Struktur, die im Ultravioletten ist etwas schmaler und höher und sie ist der Anderen entgegengesetzt bei kürzeren Wellen steiler. Wird die Temperatur von $+20^{\circ}\text{C}$ auf $+100^{\circ}\text{C}$ erhöht, so verschiebt sich die Absorptionskurve im ganzen Spektrum gegen längere Wellen, bei Erniedrigung der Temperatur von $+20^{\circ}\text{C}$ auf -160°C zeigt sich eine Verschiebung gegen kürzere Wellen.¹³ Das Mass der Verschiebung ist an verschiedenen Stellen des Spektrums nicht dasselbe, die Banden sind bei niederer Temperatur etwas schmaler.¹⁴

Wie zu sehen folgen die Absorptionsbanden bei Änderung der Temperatur dem Königsbergerschen Gesetz¹⁵ und die grosse Änderung, die sich bei den Phosphoreszenz-Emissionsbanden

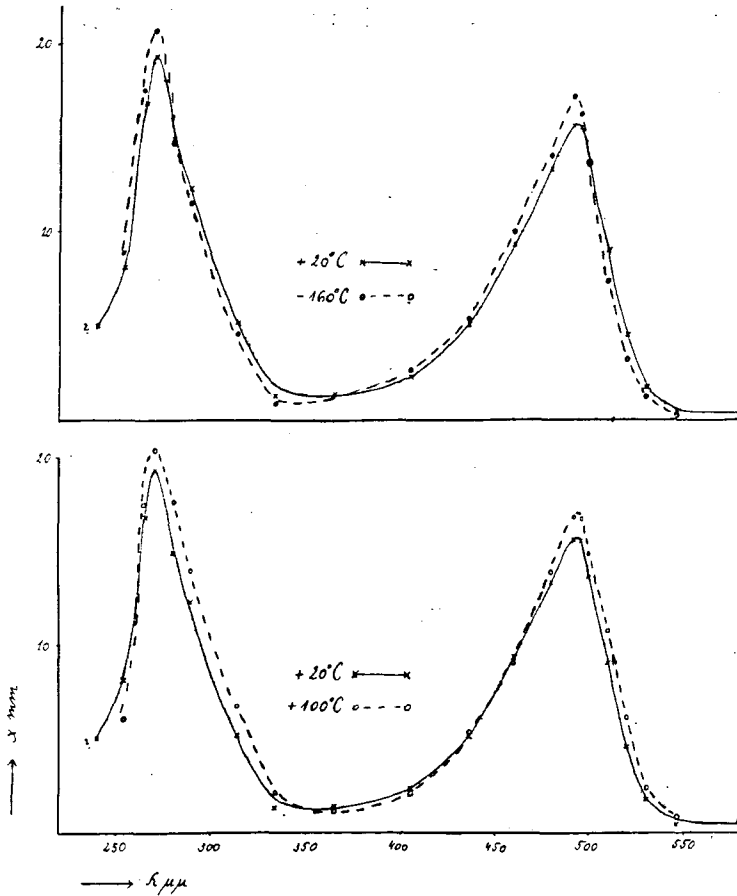
¹² Strenge Kontrollmessungen zeigten, dass die Inflexion der Kurve in der Umgebung von $270\mu\mu$ nicht von unreinem Lichte her stammt.

¹³ Es wurden auch bei -40°C mit fester Kohlensäure Messungen vollbracht, die Änderung der Absorption blieb aber innerhalb des Messfehlers.

¹⁴ Dementsprechend schneiden sich die zu den verschiedenen Temperaturen gehörenden Kurven und um eine Übersicht zu gewinnen, wurden die zu $+100^{\circ}\text{C}$ und zu -160°C gehörenden Kurven separiert.

¹⁵ Königsberger, Ann. d. Phys. 4, 796, 1901.

zeigt,¹⁶ ist hier weder in der spektralen Lage, noch in der Gesamtintensität zu finden. Bei den Gelatinephosphoren scheint in der spektralen Lage der Absorption und der Phosphoreszenz-emission kein Zusammenhang zu sein, ebenso wie es bei den Lenard-Phosphoren keiner gibt,¹⁷ was man bei letzteren fol-



Figur 5.

genderweise erklärt:¹⁸ das die Energie aufnehmende Resonanz-

¹⁶ P. Fröhlich, Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged, 4, 1, 1934. Fröhlich P. Math. és Term. tud. Ért. LII, 789, 1935.

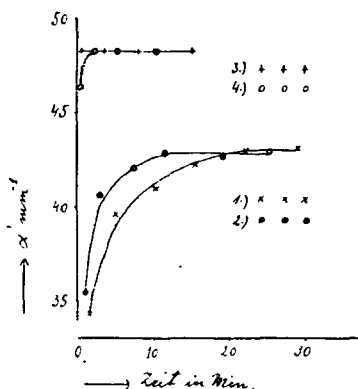
¹⁷ Mit Ausnahme der Stokesschen Regel, die in beiden Fällen gültig ist.

¹⁸ Handbuch d. Exp. Phys. XXIII/1. 698.

elektron ist ein Anderes, als das die Emission herstellende Elektron, und wegen dem kleineren Kraftfelde des letzteren ist der Einfluss der Umgebung von beiden Elektronen ganz verschieden.

6. Die Änderung der Absorption während der Belichtung.

Bei meinen oben beschriebenen Untersuchungen bemerkte ich, dass sich die Absorption während der Dauer der Messung ändert. Mit der Belichtung des Messlichtes steigt α' allmählich und nach gewisser Zeit erreicht es einen konstanten maximalen Wert. Beseitigt man das Messlicht von dem Phosphor mit



Figur 6.

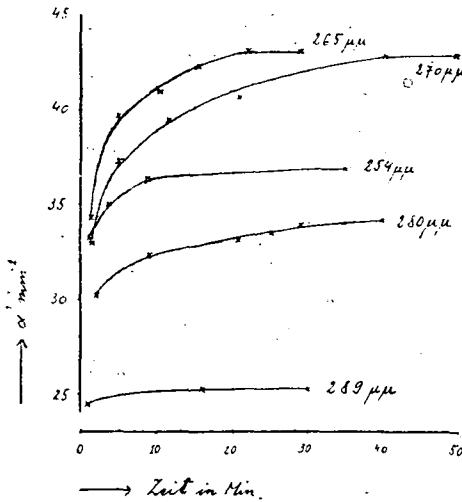
einem Schirm, so zeigt nach genügend langer Zeit α' wieder die ursprünglichen kleineren Werten.

Wiederholt man den Versuch mit Licht von grösserer Intensität, so erreicht α' sein Maximum binnen kürzerer Zeit, α' als Funktion der Zeit steigt also steiler, es ist aber bemerkenswert, dass α'_{\max} von der Intensität des Messlichtes unabhängig ist. Die Kurven 1 und 2 in Figur 6 zeigen bei $265\mu\mu$ die Änderung von α' mit der Zeit wo das Verhältnis der Lichtintensitäten $J_2/J_1 = 23.8/14.3$, und die Dicke der Platte 0.150 mm war. α'_{\max} ergab sich in beiden Fällen zu ungefähr 43 mm^{-1} . Derselbe Phosphor wurde später statt mit der Wellenlänge $265\mu\mu$ mit dem ganzen konzentrierten Spektrum der Quecksil-

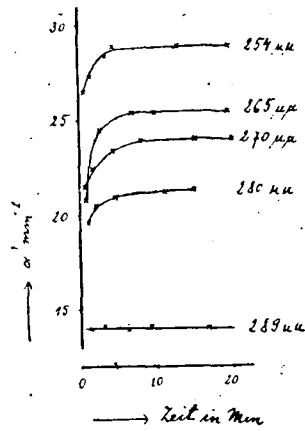
berlampe lange Zeit hindurch belichtet und dann ergab sich der Wert von α'_{\max} ungeändert.

Nach der in Figur 6 durch Kurve 1 dargestellte Messreihe wurde der Phosphor 1 Stunde und 45 Minuten hindurch im Dunklen gehalten, nachher war α'_{\max} statt 43 mm^{-1} nur mehr 36.2 mm^{-1} , nach einer weiteren Stunde im Dunklen nur mehr 34.3 mm^{-1} . Der im Phosphor durch das Belichten hergestellte Zustand verschwindet also nur nach längerer Zeit.

Bei dünneren Platten zeigte sich anfangs meiner Untersuchungen die Absorptionsänderung mit der Belichtung über-



Figur 7.



Figur 8.

haupt nicht, und zwar darum, weil das gebrauchte Licht immer intensiv genug dazu war, um das Maximum von α' praktisch sofort herzustellen. Die Änderung von α' mit der Zeit ist bei einer 0.060 mm dicken Platte, ebenfalls bei $265 \mu\text{m}$, durch Kurve 3 in Figur 6 dargestellt, die eigentlich eine Gerade ist. Kurve 4 in derselben Figur entstand durch die Verkleinerung der Lichtintensität bei demselben Präparate im Verhältnis $14.3/3.7$. (Bei der Kurve 1 und 3 war die Lichtintensität dieselbe). Bei dünneren Platten erreicht α' sein Maximum viel schneller und es ist um ein langsames Ansteigen von α' zu erreichen, eine viel kleinere Lichtintensität anzuwenden, als bei dickeren Platten.

das Maximum von α' ist aber auch hier von der Lichtintensität unabhängig.

Figur 7 gibt die Änderung von α' mit der Belichtungszeit für eine 0.150 mm dicken Platte bei verschiedenen Wellenlängen. Die Absorptionsänderung zeigte sich auch im sichtbaren Spektrum, hier werden nur Messreihen für das Ultraviolette mitgeteilt.

Der Effekt ist auch bei reiner Gelatine vorhanden. Um einen Vergleich machen zu können, sind in Figur 8 die Messergebnisse für eine reine Gelatineplatte von ebenfalls 0.150 mm Dicke, bei denselben Wellenlängen angegeben.

Um die Änderung der Absorption als Funktion der Wellenlänge quantitativ zu bestimmen, müssen — die Lichtintensitäten in Betracht genommen — weitere Untersuchungen vollbracht werden, die schon im Gange sind.

Einige Gesetzmässigkeiten sind auch schon ohne dies zu erkennen. Da in Figur 7 und 8 gleich dicke Platten benützt wurden und bei denselben Wellenlängen die Lichtintensität annähernd dieselbe war, ist zu konstatieren, dass der Zustand der maximalen Absorptionsfähigkeit bei reiner Gelatine immer schneller eintritt und das Steigen von α' bis α'_{\max} immer kleiner ist, als bei gefärbter Gelatine. Daraus ist vielleicht zu schliessen, dass die Zustandsänderung des Phosphors bei grösserer Absorption langsamer zustande kommt, die Gesamtänderung aber grösser ist. Dies ist auch daraus zu sehen, dass das Steigen der Kurve bei reiner Gelatine (Figur 8) gegen kürzere Wellen, also bei grösseren Absorptionswerten allmählich grösser ist mit Ausnahme der Wellenlänge $254\mu\mu$, bei welcher aber die Intensität des Messlichtes auch qualitativ bestimmbar am grössten war. Vergleicht man die durch die Belichtung verursachte Absorptionsänderung von reiner und gefärbter Gelatine bei den entsprechenden Wellenlängen, so findet man, dass der Unterschied bei 265, 270 und $280\mu\mu$ also in der Umgebung von dem ultravioletten Absorptionsmaximum des eingebetteten Farbstoffes viel bedeutender ist, als bei 254 und $289\mu\mu$, daraus ist zu schliessen, dass der Effekt durch den Farbstoff nur insofern beeinflusst wird, als dieser die Absorption erhöht.

Die Figuren 6, 7 und 8 beziehen sich nicht auf den Absorptionskoeffizienten α , sondern auf α' , das von der Re-

flexion und in gewissem Masse auch von der Plattendicke abhängt. Will man α als Funktion der Belichtungszeit bestimmen, so ist es fraglich, ob nicht auch die Reflexion von der Belichtungszeit abhängt. Vorausgesetzt, dass sich während der Belichtung nur die Absorption ändert, die Reflexion aber nicht, bekommt man den entsprechenden Wert von α , indem man die Kurven in Figur 6, 7 und 8 in der Richtung der Ordinatenachse mit dem Werte $-\frac{c}{d}$ verschiebt. Im 5-ten Abschnitt mei-

ner Abhandlung waren die Werten von α , immer nach genügend langer Belichtung berechnet, also mit den hier vorkommenden α_{\max} -en identisch. Eben darum verschieben sich die Kurvenpaaren 1—2, beziehungsweise 3—4 bei der oben erwähnten Translation derart (es müssen die Dicke der Platten und der zu $265\mu\mu$ gehörige Wert von c aus Tabelle 2 in Betracht genommen werden), dass ihr maximaler konstanter Teil zusammen fällt. Ansonsten kommen die Kurven nicht in Deckung, weil ihr Gang hängt von der Intensität des Lichtes und bei derselben Intensität (Figur 6, Kurve 1, 3) von der Dicke der Platte ab. α'_{\max} ist aber von der Lichtintensität unabhängig und ich setzte voraus, dass es auch von der Plattendicke unabhängig ist, wenn man die Reflexion eliminiert. Die Gleichung (4b) des 4-ten Abschnittes wurde auf Grund dieser Voraussetzung auf α'_{\max} angewendet und da sich in Figur 3 Gerade ergaben, hat sich die Voraussetzung bestätigt.

Wie zu sehen, beziehen sich die im Abschnitt 5 dargestellten Absorptionswerten über denjenigen Zustand der Gelatineplatten, in den sie nach genügend langer Belichtung kommen. Dieser Umstand war bei dem Vergleich mit den Emissionsbanden nicht ungünstig, denn bei den Emissionsuntersuchungen kam der Phosphor wegen der gebrauchten grossen Lichtintensität¹⁹ binnen sehr kurzer Zeit in den Zustand, wo die Absorption maximal ist und die Energieaufnahme geschieht dann während der ganzen Zeit der Emissionsuntersuchungen zwischen solchen Umständen.

Die Änderung der Absorption während der Belichtung kommt auch bei den Lenard-Phosphoren vor, und zwar: ist das

¹⁹ P. Fröhlich, Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged, 4, 7, 1934.

Licht erregend, so verkleinert sich die Absorption (erregende Absorption) mit der Zeit wegen der Steigerung des erregten Zustandes. Beleuchtet man den Phosphor mit auslöschendem Lichte, so ist in vollerregtem Zustande des Phosphors die Absorption (auslöschende Absorption) am grössten, und nachdem die Zahl der erregten Zentren wegen dem auslöschenden Lichte allmählich abnimmt, verkleinert sie sich. (Das Licht kann bei derselben Wellenlänge erregend und auch auslöschend wirken.) Die Absorptionsänderung zeigt sich bei gefärbten Steinsalzkristallen im selben Sinne.²⁰ Es ist klar, dass der von mir gefundene Effekt von diesem ganz verschieden ist. Bei den Gelatine-Phosphoren erhöhte sich der Wert der Absorption bei Belichtung von einem ganz unerregten Zustande beginnend, und nach gewisser Zeit kommt im Phosphor ein Gleichgewicht zustande, in welchem α' sein Maximum erreicht, und von der Lichtintensität unabhängig ist, trotzdem der Phosphor bei diesem schwachen Lichte noch keinesfalls vollerregt war.

Die Erscheinung scheint vielmehr mit dem von Fröhlich und Gyulai gefundenen Effekt²¹ in Zusammenhänge zu sein, nach welchem ein vorerregter Gelatine-Phosphor wiederholt belichtet, ein intensiveres Phosphoreszenzlicht gibt, als ein Phosphor, der vorher unbelichtet war, zwar bei diesen Phosphoren ein ultrarotes Ausleuchten nicht vorhanden ist. Nach meinen Untersuchungen wird die Absorptionsfähigkeit durch die Vorerregung erhöht und erregt man den Phosphor in diesem Zustande, so ist die intensivere Emission wahrscheinlich die Folge der grösseren Energieaufnahme. Dies ist auch darum ganz wahrscheinlich, weil das Abnehmen des vorerregten Zustandes mit der Zeit bei der Absorption²² im selben Masse auftritt, wie bei der Emission.²³

Zusammenfassung.

Es wird eine ausführliche Methode für Absorptionsmessungen der gelatinösen Farbstofflösungen gegeben, durch wel-

²⁰ Z. Gyulai, ZS. f. Phys. 33, 251, 1925 und 35, 411, 1926.

²¹ P. Fröhlich, u. Z. Gyulai, ZS. f. Phys. 104, 549, 1937.

²² Siehe diese Abhandlung, Abschnitt 6, 3-ter Absatz.

²³ P. Fröhlich, u. Z. Gyulai, 1. c. Fig. 2.

che der störende Einfluss der Eigenemission und der der Reflexion eliminiert wird.

Die Absorption wurde für ungefärbte und mit Rhodulin Orange N Farbstoff gefärbte Gelatine im Spektralbereiche von $240\mu\mu$ bis $800\mu\mu$, bei $+100^\circ\text{C}$, $+20^\circ\text{C}$ und -160°C gemessen. Die Absorption der ungefärbten Gelatine ist im sichtbaren Gebiet unbedeutend, steigt aber im ultravioletten steil hinauf. Der in Gelatine eingebettete Farbstoff selbst hat zwei Absorptionsbanden, eine im sichtbaren und eine bisher unbekannte im ultravioletten Spektrum, beide mit einem gut ausgeprägten Maximum und einander ähnlicher Struktur.

Die Absorptionsbanden der Farbstofflösung und auch die der ungefärbten Gelatine verschieben sich mit zunehmender Temperatur gegen längere Wellen, sie folgen also dem allgemeinen Königsbergerschen Gesetz. Die Verschiebung ist sehr klein, und zeigt mit den Temperaturänderungen der Phosphoreszenzbanden keinen Zusammenhang.

Es zeigte sich bei Belichtung der Phosphore mit der Belichtungszeit eine Änderung der Absorption, und zwar ein allmähliches Steigen bis zu einem Maximum, das bei weiterer Belichtung konstant bleibt. Die Absorptionsänderung ist reversibel, ihr Lauf hängt von der Intensität des Lichtes und von der Dicke des Präparates ab, der Wert des Maximums ist aber von diesen unabhängig. Letzterer scheint vielmehr von der Grösse der Absorption selbst bei der betreffenden Wellenlänge abzuhängen. Die Absorptionsänderung infolge der Belichtung ist von der bei den Lenard-Phosphoren vorkommenden Änderung ganz verschieden, und ist wahrscheinlich mit dem von anderen Autoren bei Phosphoreszenzemissionsbanden gefundenen, sogenannten Vorerregungsprozess in Zusammenhang.

Weitere Untersuchungen sind im Gange.

Herrn Prof. Dr. Paul Fröhlich, dem Direktor des Instituts bin ich für das rege Interesse und wertvollen Ratschlägen, mit denen er meine Arbeit stets förderte, zu grösstem Danke verpflichtet. Die Gelatineplatten wurden von Frl. E. Urban und Frl. G. Bános mit grosser Sorgfalt bereitet; auch ihnen spreche ich meinen innigsten Dank aus.

Szeged, Institut für Experimentalphysik der Franz Joseph Universität. 1937. November.